

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040029

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl. C08F 4/658
 C08F 10/00
 C08J 5/18
 // C08L 23:00

(21)Application number : 11-220449

(71)Applicant : JAPAN POLYCHEM CORP

(22)Date of filing : 03.08.1999

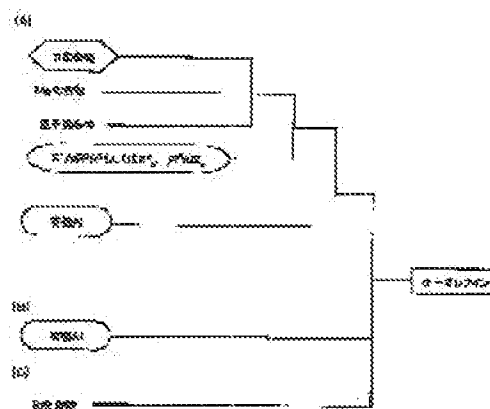
(72)Inventor : MATSUNAMI SHIGEYUKI
 ISHII KOICHIRO(54) α -OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND OLEFIN POLYMER OBTAINED USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst capable of producing an α -olefin polymer markedly improved in stereoregularity.

SOLUTION: This catalyst is obtained by combining the component A described below with an organoaluminum compound and a silicon compound of the formula $R_6mSi(OR_7)_{4-m}$ (R_6 and R_7 are each a $\geq 1C$ hydrocarbon group or heteroatom-contg. hydrocarbon group; $0 \leq m < 4$), and an α -olefin is polymerized using this catalyst.

component A: a solid catalytic component prepared by contacting (A1) and (A2) with each other followed by washing the product with a solvent and then contacting (A3) with the product, or by contacting (A1) and (A3) with each other followed by washing the product with a solvent and then contacting (A2) with the product [(A1): a solid component for α -olefin polymerization essentially comprising Ti, Mg, a halogen and an electron donor; (A2): an organoaluminum compound of the formula $R_1AlR_2R_3$ or $R_4R_5AlX_n$ (R_1 is a $\geq 3C$ branched-chain hydrocarbon group; R_2 to R_5 are each a $\geq 1C$ hydrocarbon group; X is a halogen; $0 < n < 2$); (A3): an organoaluminum compound].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-40029
(P2001-40029A)

(43)公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 4/658		C 0 8 F 4/658	4 F 0 7 1
10/00		10/00	4 J 0 2 8
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18	C E S
// C 0 8 L 23:00			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-220449

(22)出願日 平成11年8月3日 (1999.8.3)

(71)出願人 586133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72)発明者 松波 成行

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

(72)発明者 石井 公一郎

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

(74)代理人 100106817

弁理士 鷹野 みふね

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフィン重合用触媒およびそれを用いて得られるオレフィン重合体

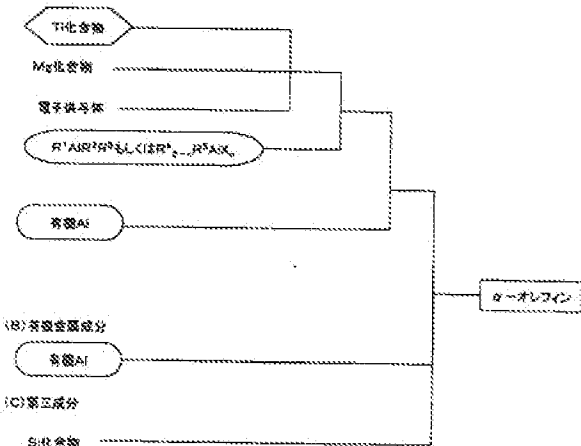
(57)【要約】

【課題】 立体規則性を格段に向上させた α -オレフィン重合体を製造しうる触媒を提供することを課題とする。

【解決手段】 以下の成分 (A) と有機アルミニウム化合物 (B) と $R^6_m Si (OR^7)_{4-m}$ (R^6 、 R^7 はC1以上の炭化水素基又はヘテロ原子を含む炭化水素基、 $0 \leq m < 4$) のケイ素化合物 (C) とを組み合わせる α -オレフィン重合用触媒を製造し、これを用いて α -オレフィンを重合する。

成分 (A) : (A1) と (A2) とを接触させ溶剤洗浄した後に (A3) を接触させるか、又は (A1) と (A3) とを接触させ溶剤洗浄した後に (A2) を接触させてなる固体触媒成分 [(A1) : Ti、Mg、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する α -オレフィン重合用固体成分、(A2) : $R^1 Al R^2 R^3$ 又は $R^4_{2-n} R^5 Al X_n$ (R^1 はC3以上の分岐鎖状炭化水素基、 $R^2 \sim R^5$ はC1以上の炭化水素基、Xはハロゲン、nは $0 < n < 2$) で表される有機アルミニウム化合物、(A3) : 有機アルミニウム化合物]

(A) 重合触媒成分



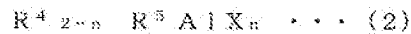
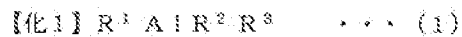
【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下に示す成分(A)、成分(B)および成分(C)を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒。

成分(A)：以下に示す(A1)と(A2)とを接触させ溶剤洗浄した後に(A3)を接触させるか、又は(A1)と(A3)とを接触させ溶剤洗浄した後に(A2)を接触させてなる固体触媒成分

(A1)：チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する α -オレフィン重合用固体成分

(A2)：下記一般式(1)又は(2)で表される有機アルミニウム化合物

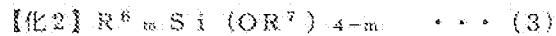


(ここで、 R^1 は炭素数3以上の分岐鎖状炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は各々炭素数1以上の炭化水素基を表し、Xはハロゲンを表す。nは $0 < n < 2$ である。)

(A3)：有機アルミニウム化合物

成分(B)：有機アルミニウム化合物

成分(C)：下記一般式(3)で表されるケイ素化合物



(ここで、 R^6 および R^7 は各々炭素数1以上の炭化水素基又はヘテロ原子を含む炭化水素基を表す。mは $0 \leq m < 4$ である。)

【請求項2】 前記(A1)の電子供与体が、フタル酸ジエステル化合物およびフタル酸ジハライド化合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項3】 前記一般式(3)で表されるケイ素化合物における R^6 のうち少なくとも1つが炭素数3以上の分岐鎖状炭化水素基であることを特徴とする、請求項1記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを重合又は共重合して得られる、オレフィン重合体。

【請求項5】 請求項5記載のオレフィン重合体からなるフィルム又はシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、およびケイ素化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒およびそれを用いて得られるオレフィン重合体に関するものである。詳しくは、本発明は、立体規則性の極めて高い重合体が高い収率で得ることができる α -オレフィン重合用触媒およびそれを用いて得られるオレフィン重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分を使用して α -オレフィンの高立体規則性重合体を高収率で製造するという提案が数多くなされている(例えば、特開昭57-63310号、同57-63311号、同57-63312号、同58-138705号、同58-138706号、同58-138711号各公報参照)。これらの中で、前記固体触媒成分、有機アルミニウム化合物成分および電子供与体成分を併用してなる重合用触媒は実用性の高いものである。

【0003】しかしながら、本発明者らが知るところでは、この触媒系においても生成する α -オレフィン重合体の立体規則性は十分とは言えない。立体規則性の低下原因のひとつには固体成分中に残留する内部ドナーであるフタル酸エステル等の電子供与体が立体規則性を高度に規制するケイ素化合物と十分に置換されていないためであることが考えられる。そこで、上記問題点を解決するためには、固体触媒成分の調製段階で、可能な限り内部ドナーである電子供与体を除くことが高立体規則性ポリマーを得る上では重要となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前述の問題点を解決することにより、なお一層の立体規則性を向上させた α -オレフィン重合体を製造する触媒を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために各種触媒成分について鋭意検討を行った結果、特定の二種類の有機アルミニウム化合物で2回以上処理させることにより調製された固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、ケイ素化合物とを組み合わせることにより、極めて高い立体規則性の α -オレフィン重合体を高収率で提供できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、以下に示す成分

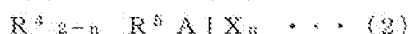
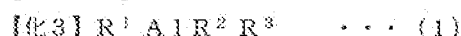
(A)、成分(B)および成分(C)を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒を提供する。

成分(A)：以下に示す(A1)と(A2)とを接触させ溶剤洗浄した後に(A3)を接触させるか、又は(A1)と(A3)とを接触させ溶剤洗浄した後に(A2)を接触させてなる固体触媒成分

(A1)：チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する α -オレフィン重合用固体成分

(A2)：下記一般式(1)又は(2)で表される有機アルミニウム化合物

【0007】



【0008】(ここで、 R^1 は炭素数3以上の分岐鎖状

炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は各々炭素数1以上の炭化水素基を表し、 X はハロゲンを表す。 n は $0 < n < 2$ である。）

【0009】(A3)：有機アルミニウム化合物

成分(B)：有機アルミニウム化合物

成分(C)：下記一般式(3)で表されるケイ素化合物

【0010】

【化4】 $R^6_m Si(OR^7)_{4-m} \cdots (3)$

【0011】(ここで、 R^6 および R^7 は各々炭素数1以上の炭化水素基又はヘテロ原子を含む炭化水素基を表す。 m は $0 \leq m < 4$ である。)

【0012】また、本発明は、前記(A1)の電子供与体が、フタル酸ジエステル化合物およびフタル酸ジハライド化合物からなる群から選択されることを特徴とする前記 α -オレフィン重合用触媒を提供する。

【0013】また、本発明は、前記一般式(3)で表されるケイ素化合物における R^6 のうち少なくとも1つが炭素数3以上の分岐鎖状炭化水素基であることを特徴とする前記 α -オレフィン重合用触媒を提供する。

【0014】また、本発明は、前記いずれかの α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを重合又は共重合して得られるオレフィン重合体を提供する。また、本発明は、前記オレフィン重合体からなるフィルム又はシートを提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。

1. α -オレフィン重合用触媒

本発明の α -オレフィン重合用触媒は、特定の成分

(A)、成分(B)および成分(C)を組み合わせるものである。ここで、「組み合わせる」ということは、成分が挙示のもの(すなわち、成分(A)、成分(B)および成分(C))のみであるということを意味するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が共存することを排除しない。

【0016】(1)成分(A)：固体触媒成分

本発明の α -オレフィン重合用触媒に用いられる固体触媒成分(成分(A))は、特定の α -オレフィン重合用固体成分(A1)と特定の有機アルミニウム化合物(A2)とを接触させ、溶剤に洗浄した後にさらに特定の有機アルミニウム化合物(A3)を接触させるか、または該(A1)と該(A3)とを接触させ、溶剤洗浄した後に該(A2)を接触させてなる生成物である。このような本発明の成分(A)は、上記必須三成分以外の合目的な他の成分の共存を排除しない。

【0017】①固体成分(A1)

前記固体成分(A1)は、チタン、マグネシウム、ハロゲン、および電子供与体を必須成分として含有してなる α -オレフィンの立体規則性重合用固体成分である。ここで「必須成分として含有し」ということは、挙示の四

成分以外に合目的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいことを示すものである。

【0018】チタン、マグネシウムおよびハロゲンを含む固体成分そのものは公知のものである。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-31092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-3803号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-27732号、同58-32604号、同58-32605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号、同63-108008号各公報等に記載のものが使用される。

【0019】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。これらの中でもマグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム等の $Mg(OR^8)_2$ 、 X_p (ここで、 R^8 は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 p は $0 \leq p \leq 2$ である。)で表されるマグネシウム化合物が好ましい。

【0020】またチタン源となるチタン化合物としては、一般式 $Ti(OR^9)_4$ 、 X_q (ここで、 R^9 は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 q は $0 \leq q \leq 4$ である。)で表される化合物が挙げられる。具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-i-C_3H_7)Cl_3$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)(O-n-C_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O$

C_6H_{13}) Cl_3 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_8\text{H}_{17})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 等が挙げられる。

【0021】また、 TiX_4 (ここで、 X はハロゲンである。) に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 等が挙げられる。

【0022】また、 TiCl_3 (TiCl_4 を水素で還元したもの、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、 TiBr_3 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 TiCl_2 、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。これらのチタン化合物の中でも TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が好ましい。

【0023】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび (又は) チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、例えば AlCl_3 等のアルミニウムのハロゲン化物、 BCl_3 等のホウ素のハロゲン化物、 SiCl_4 等のケイ素のハロゲン化物、 PCl_3 、 PCl_5 等のリンのハロゲン化物、 WCl_6 等のタングステンのハロゲン化物、 MoCl_5 等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。固体成分 (A1) 中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0024】また、固体成分 (A1) の製造に利用できる電子供与体 (内部ドナー) としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体、スルホン酸エステルのような含硫黄電子供与体などを例示することができる。

【0025】より具体的には、(イ) メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、(ロ) フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、

イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、(ハ) アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、(ニ) アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、

【0026】(ホ) ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、α-バレロラクトン、クマリン、フタリドなどの有機酸モノエステル、または、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、1,2-シクロヘキサノールカルボン酸ジエチル、炭酸エチレン、ノルボルナンジエニル-1,2-ジメチルカルボキシラート、シクロプロパン-1,2-ジカルボン酸-n-ヘキシル、1,1-シクロプロパンジカルボン酸ジエチルなどの有機酸多価エステルの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、

【0027】(ヘ) ケイ酸エチル、ケイ酸ブチルなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、(ト) アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類、

(チ) メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、2,2-ジメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-tert-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-tert-ブチル-2-メチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-tert-ブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソメチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソ

プロピル-1、3-ジエトキシプロパンなどの炭素数2ないし20のエーテル類、

【0028】(リ) 酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、(ヌ) メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ル) アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、(ヲ) 2-(エトキシメチル)-安息香酸エチル、2-(*t*-ブトキシメチル)-安息香酸エチル、3-エトキシ-2-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-*s*-ブチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-*t*-ブチルプロピオン酸エチルなどのアルコキシエステル化合物類、

【0029】(ワ) 2-ベンゾイル安息香酸エチル、2-(4'-メチルベンゾイル)安息香酸エチル、2-ベンゾイル-4、5-ジメチル安息香酸エチルなどのケトエステル化合物類、(カ) ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、*p*-トルエンスルホン酸エチル、*p*-トルエンスルホン酸イソプロピル、*p*-トルエンスルホン酸-*n*-ブチル、*p*-トルエンスルホン酸-*s*-ブチルなどのスルホン酸エステル類等を挙げる事ができる。

【0030】これらの電子供与体は、二種類以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステル化合物、酸ハライド化合物およびエーテル化合物であり、特に好ましいのはフタル酸ジエステル化合物およびフタル酸ジハライド化合物からなる群から選択されるものである。

【0031】成分(A1)は、必要により他成分を用いて、例えば以下のような製造方法により製造される。

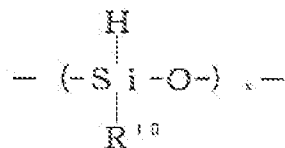
(イ) ハロゲン化マグネシウムと電子供与体、チタン含有化合物を接触させる方法。

(ロ) アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタンハロゲン含有化合物を接触させる方法。

(ハ) ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および/またはケイ素のハロゲン化合物、電子供与体を接触させた反応生成物を不活性有機溶媒で洗浄させる方法。なお、ここで用いられるポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

【0032】

【化5】



【0033】ここで、 R^{10} は炭素数1~10程度の炭化水素基であり、 x はこのポリマーケイ素化合物の粘度が1~100センチストークス程度となるような重合度を示す。具体的には、メチルヒドロジェンポリシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、フェニルヒドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロジェンポリシロキサン、1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7、9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が好ましい。

【0034】(ニ) マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシドおよび/または電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物、および電子供与体を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

【0035】(ホ) グリニヤール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでチタン化合物、および電子供与体を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

【0036】(ヘ) アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および/またはチタン化合物を電子供与体の存在下もしくは不存在下に接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。これらの製造方法の中でも(イ)、(ハ)、(ニ)および(ヘ)が好ましい。

【0037】②有機アルミニウム化合物(A2)

前記成分(A)の製造に用いられる有機アルミニウム化合物(A2)は、固体成分(A1)、又は該(A1)と有機アルミニウム化合物(A3)との接触物に接触させて用いられる。ここで「接触させて」ということは、接触回数が1回に限られることを意味するのではなく、本発明の効果を損なわない範囲で有機アルミニウム化合物(A2)を繰り返し接触させることを排除しない。

【0038】前記有機アルミニウム化合物(A2)は、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物である。

【0039】

【化6】 $\text{R}^1\text{AlR}^2\text{R}^3 \cdots (1)$

$\text{R}^4_{2-n}\text{R}^5\text{AlX}_n \cdots (2)$

【0040】ここで、 R^1 は炭素数3以上、好ましくは炭素数3~10程度の分岐鎖状炭化水素基を表す。

R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は炭素数1以上、好ましくは炭素数1~10程度の炭化水素基を表す。 X はハロゲンを表す。 n は $0 < n < 2$ である。

【0041】前記有機アルミニウム化合物(A2)の具体例としては、(イ) トリイソプロピルアルミニウム、ジイソプロピルメチルアルミニウム、ジイソプロピルエ

チルアルミニウム、イソプロピルジメチルアルミニウム、イソプロピルジエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルメチルアルミニウム、ジイソブチルエチルアルミニウム、ジイソブチルプロピルアルミニウム、イソブチルジメチルアルミニウム、イソブチルジエチルアルミニウム、イソブチルジプロピルアルミニウム、トリ-*sec*-ブチルアルミニウム、ジ-*sec*-ブチルメチルアルミニウム、ジ-*sec*-ブチルエチルアルミニウム、ジ-*sec*-ブチルプロピルアルミニウム、*sec*-ブチルジメチルアルミニウム、*sec*-ブチルジエチルアルミニウム、*sec*-ブチルジプロピルアルミニウム、トリ-*t*-ブチルアルミニウム、ジ-*t*-ブチルメチルアルミニウム、ジ-*t*-ブチルエチルアルミニウム、ジ-*t*-ブチルプロピルアルミニウム、*t*-ブチルジメチルアルミニウム、*t*-ブチルジエチルアルミニウム、*t*-ブチルジプロピルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム等のアルキルアルミニウム、

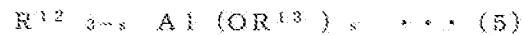
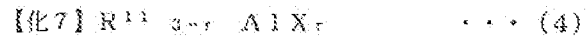
【0042】(ロ) ジメチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジプロピルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジ-*sec*-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジ-*t*-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジメチルアルミニウムモノプロマイド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジプロピルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノプロマイド、ジ-*sec*-ブチルアルミニウムモノプロマイド、ジ-*t*-ブチルアルミニウムモノプロマイドなどのアルキルアルミニウムハライドが挙げられる。

【0043】これらの中で好ましいのはトリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*sec*-ブチルアルミニウム、トリ-*t*-ブチルアルミニウム、またはジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロライド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジ-*sec*-ブチルアルミニウムモノクロライドおよびジ-*t*-ブチルアルミニウムモノクロライドである。

【0044】③有機アルミニウム化合物(A3)
前記成分(A)の製造に用いられる有機アルミニウム化合物(A3)は、前記有機アルミニウム化合物(A2)と同様、固体成分(A1)、又は該(A1)と有機アルミニウム化合物(A2)との接触物に接触させて用いられる。ここで「接触させて」ということは、前記有機アルミニウム化合物(A2)の場合と同様に、接触回数が1回に限られることを意味するのではなく、本発明の効果を損なわない範囲で有機アルミニウム化合物(A3)を繰り返し接触させることを排除しない。

【0045】本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(A3)の具体例としては、下記一般式(4)又は(5)で表される化合物が挙げられる。

【0046】



【0047】ここで、 R^{11} および R^{12} は炭素数1~20の炭化水素基または水素原子であり、 R^{13} は炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、 r および s はそれぞれ $0 \leq r < 3$ 、 $0 < s < 3$ である。

【0048】具体的には、(イ) トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ- n -ヘキシルアルミニウム、トリ- n -オクチルアルミニウム、トリ- n -デシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ) ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ) ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ) ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。

【0049】これら(イ)~(ニ)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、例えば $R^{14} \text{---} t \text{---} Al \text{---} (OR^{15}) \text{---}$ (ここで、 R^{14} および R^{15} は同一または異なってもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、 t は $0 < t \leq 3$ である。)で表されるアルミニウムアルコキシド等を併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムモノクロライドとの併用等が挙げられる。

【0050】④任意成分

さらに、本発明の成分(A)の製造においては、上記必須成分の他に任意成分を含んでもよいことは前述の通りであるが、そのような任意成分として好適なものとしては、ビニルシラン化合物を挙げることができる。

【0051】ビニルシラン化合物としては、モノシラン(SiH_4)中の少なくとも一つの水素原子がビニル基($CH_2=CH-$)に置き換えられ、そして残りの水素原子のうちのいくつか、ハロゲン(好ましくはC1)、アルキル基(好ましくは炭素数1~12の炭化水素基)、アリール基(好ましくはフェニル基)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~12のアルコキシ基)、その他で置き換えられた構造を示すものである。

【0052】より具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}(\text{Cl})(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 等を示すことができる。

【0053】⑤成分(A)の製造

成分(A)は、成分(A)を構成する各成分(A1~A3)および必要により用いられる前記任意成分を、段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、その中間および/または最後に有機溶媒で洗浄することによって製造することができる。具体的には、a:(A1)と(A2)とを接触させ溶剤洗浄した後に(A3)を接触させる方法、又はb:(A1)と(A3)とを接触させ溶剤洗浄した後に(A2)を接触させる方法、のいずれかの方法が採用される。溶剤洗浄に用いる溶剤としては、不活性有機溶媒、例えば脂肪族または芳香族炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化n-ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素、クロルベンゼン等)を挙げることができる。

【0054】前記成分(A)を構成する各成分の接触条件は、酸素の不存在下で実施する必要があるものの、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温度は、-50~200℃程度、好ましくは0~100℃である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがある。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等が挙げられる。

【0055】成分(A)を構成する各成分使用量の量比は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。成分(A1)のチタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してmol比で0.0001~10

00の範囲内がよく、好ましくは0.01~10の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および(または)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してmol比で0.01~1000の範囲内がよく、好ましくは0.1~100の範囲内である。電子供与体の使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してmol比で0.001~10の範囲内がよく、好ましくは0.01~5の範囲内である。

【0056】成分(A2)の有機アルミニウムの使用量は、成分(A1)を構成するチタン成分に対するアルミニウムの原子比(アルミニウム/チタン)で0.1~100mol/molが一般的であり、好ましくは、Al/Ti=1~50mol/molの範囲内である。成分(A3)の有機アルミニウムの使用量は、成分(A1)を構成するチタン成分に対するアルミニウムの原子比(アルミニウム/チタン)で0.1~100mol/molが一般的であり、好ましくは、Al/Ti=1~50mol/molの範囲内である。なお、成分(A)の製造の中間および/または最後には、前記溶剤洗浄の他にも、該溶剤洗浄で用いられるのと同様の不活性有機溶媒での洗浄工程を付加することができる。

【0057】本発明で使用する成分(A)としては、ビニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチレン類等を接触させて重合させる予備重合工程を経たものを使用することもできる。

【0058】予備重合を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数2~20程度のものの、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、2,4-ペンタジエン、2,6-オクタジエン、cis-2,trans-4-ヘキサジエン、trans-2,trans-4-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,4-ヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘプタジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等がある。

【0059】成分(A1)中のチタン成分と上記ビニル基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。ビニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1グラムあたり0.001~100グラム、好ましくは0.1~50グラム、さらに好ましくは0.5~10グラムの範囲内である。予備重合時の反応温度は-150~150℃、好ましくは0~100℃である。そして、「本重合」、すなわち α -オレフィンの重合のときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行うことが好ましく、そのときヘキサン、ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。また、予備重合は、(A1)と(A2)および/または(A3)との接触後に行うこともできるが、

(A1)と(A2)および/または(A3)の接触時に同時に予備重合を行うこともできる。

【0060】(2)成分(B):有機アルミニウム化合物

本発明で成分(B)として用いられる有機アルミニウム化合物は、上記成分(A)における有機アルミニウム化合物(A3)として使用できるものとして挙げられたもののなかから選択することができる。成分(B)の有機アルミニウム化合物と成分(A)の固体触媒成分中のチタン成分との割合は、 $Al/Ti=1\sim1000mol/mol$ が一般的であり、好ましくは、 $Al/Ti=10\sim500mol/mol$ の割合で使用される。

100611 (3) 成分 (C) : ケイ素化合物

本発明で成分(C)として用いられるケイ素化合物は、下記一般式(3)で表されるものである。

00621

$$|E_8| R^6_m S_1 (OR^7)_{4-m} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (3)$$

【0063】ここで、 R^6 および R^7 は各々炭素数1以上、好ましくは炭素数1〜20、より好ましくは炭素数1〜10程度の炭化水素基又はヘテロ原子を含む炭化水素基であり、 m は $0 \leq m < 4$ である。このうち、特に好ましいものとしては、前記一般式(3)における R^6 のうち少なくとも1つが炭素数3以上の分岐鎖状炭化水素基(具体的には、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基等)であるケイ素化合物が挙げられる。

【0064】本発明で使用するケイ素化合物の具体例としては、(イ) $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$

$(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}$
 $\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}$
 $\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}$
 $\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{OCH}$
 $\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_5\text{H}_{11})(\text{OCH}$
 $\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}$
 $\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHSi}(\text{CH}_3)$
 $(\text{OCH}_3)_2$, $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)_2\text{Si}$
 $(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{C}$

$\text{H}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{CSi}$
 $(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$
 $(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OC}$
 $_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHSi}(\text{OCH}$
 $_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{C}$
 $\text{H}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{Si}(\text{O}$
 $\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{OCH}$
 $_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{OC}$
 $_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)$
 $(\text{OCH}_3)_2$, $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{Si}(\text{OCH}$
 $_3)_2$, $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{Si}(\text{OC}$
 $_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}$
 $_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_5\text{H}_9)(\text{CH}$
 $_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_5\text{H}_9)((\text{CH}_3)_2$
 $\text{CHCH}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{Si}$
 $(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{O}$
 $\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_{11})((\text{CH}_3)_2\text{CHC}$
 $\text{H}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $((\text{CH}_3)_2\text{CHC}$
 $\text{H}_2)((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH})\text{Si}(\text{OC}$
 $\text{H}_3)_2$, $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)((\text{CH}_3)_2$
 $\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{C}$
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{HC}(\text{C}$
 $\text{H}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$
 $_2$, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)$
 $_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)(\text{OC}$
 $\text{H}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)$
 $(\text{OCH}_3)_2$ 等のアルキルアルコキシケイ化合物。

【0065】 (ロ) ビス (ピロリジノ) ジメトキシシラン、ビス (2-メチルルーピロリジノ) ジメトキシシラン、ビス (3-メチルルーピロリジノ) ジメトキシシラン、ビス (ビペリジノ) ジメトキシシラン、ビス (2-メチルルービペリジノ) ジメトキシシラン、ビス (3-メチルルービペリジノ) ジメトキシシラン、ビス (4-メチルルービペリジノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチルルービペリジノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 6-ジメチルルービペリジノ) ジメトキシシラン、ビス (デカヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン等のアミノ基を含むケイ素化合物。

【0066】(A) $(n-C_3H_7O)_2Si(OCH_3)_2$, $(i-C_3H_7O)_2Si(OCH_3)_2$, $(t-C_4H_9O)_2Si(OCH_3)_2$, $(sec-C_4H_9O)_2Si(OCH_3)_2$, $(n-C_4H_9O)_2Si(OCH_3)_2$, $(i-C_4H_9O)_2Si(OCH_3)_2$, $(n-C_3H_7O)(n-C_4H_9O)Si(OCH_3)_2$, $(i-C_3H_7O)(n-C_4H_9O)Si(OCH_3)_2$, $(n-C_3H_7O)(t-C_4H_9O)Si(OCH_3)_2$, $(t-C_4H_9O)(n-C_4H_9O)Si(OCH_3)_2$, $(sec-C_4H_9O)(i-C_3H_7O)Si(OCH_3)_2$

2 等のテトラアルコシキケイ素化合物が挙げられる。

【0067】これらの中で好ましいものとしては、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_8\text{H}_{15})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 等が挙げられる。

【0068】II. オレフィン重合体

本発明の α -オレフィン重合体は、上述した本発明の α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを重合又は共重合して得られるものである。前記 α -オレフィン重合用触媒を用いた α -オレフィンの重合は、炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合または気相重合に適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒が用いられる。採用される重合方法は、連続式重合、回分式重合または多段式重合等いかなる方法でもよい。重合温度は、通常30~200℃程度、好ましくは50~150℃であり、そのとき分子量調節剤として水素を用いることができる。

【0069】本発明の α -オレフィン重合用触媒を用いて重合しうる α -オレフィンは、一般式 $\text{R}^{16}-\text{CH}=\text{CH}_2$ （ここで、 R^{16} は炭素数1~20の炭化水素基であり、分枝基を有してもよい。）で表されるものである。具体的には、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などの α -オレフィン類がある。これらの α -オレフィンの単独重合のほかに、 α -オレフィンと共重合可能なモノマー

（例えば、エチレン、 α -オレフィン、ジエン類、スチレン類等）との共重合を行うこともできる。これらの共重合性モノマーはランダム共重合においては15重量%まで、ブロック共重合においては50重量%まで使用することができる。

【0070】このようにして得られる本発明のオレフィン重合体は、極めて高い立体規則性を持つ。そのMFRおよび嵩密度等は特に限定されないが、好ましくはMFR0.5~50dg/min、嵩密度0.40~0.55g/cm³程度のものである。

【0071】III. フィルム又はシート

本発明のフィルム又はシートは、上述した本発明の α -オレフィン重合用触媒を用いて得られるオレフィン重合体からなる。なお、上述した方法で得られる α -オレフィンの重合体のなかでも、フィルム又はシート用に適したオレフィン重合体としては、プロピレン単独重合体、

プロピレン・エチレンブロック共重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・ブテン-1ランダム共重合体、プロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体、およびプロピレン・エチレン・ブテンブロック共重合体等を挙げることができる。

【0072】かかるフィルム又はシートの製造方法は特に限定されず、Tダイ成形法、インフレーション成形法等いずれを採用することもできる。さらに、これらは延伸しても無延伸でもよい。またフィルム又はシート同士をラミネートして積層体としてもよい。

【0073】該フィルム又はシートの厚みは特に限定されず、用途に応じて適宜選択することができる。その用途としては食品包装用フィルム等が挙げられる。

【0074】

【実施例】以下に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これら実施例によって何ら制約を受けるものではない。

【0075】

【実施例-1】〔成分(A)の製造〕十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したn-ヘプタン200mlを導入し、次いで MgCl_2 を0.4mol、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ を0.8mol導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（20センチストークスのもの）を48ml導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24mol導入した。次いでn-ヘプタン25mlに SiCl_4 0.4molを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。

【0076】次いでn-ヘプタン25mlにフタル酸クロライド0.024molを混合して、70℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄して次いで、 SiCl_4 0.4molを導入して80℃で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分(A1)とした。このもののチタン含量は1.8重量%であった。

【0077】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分を12g導入し、(A2)成分として $\text{A1}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (TIBA)8.82gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄した。次いで、(A3)成分として $\text{A1}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (TEA)5.07gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄

し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、1.5重量%であった。

【0078】〔予備重合触媒の調製〕内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを300ml、TEAを2.5g導入したのち、上記で得られた固体成分を6g導入した。プロピレンを20℃で導入を開始し、30分後プロピレンの導入を停止した。その後、固体成分を窒素雰囲気下に取り出した後、n-ヘプタンで充分洗浄して予備重合された成分(A)を得た。なお、プロピレンの予備重合量は固体成分1gあたり1.07gであった。

【0079】〔プロピレンの重合〕攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ml、成分(C)として($i-C_4H_9$)₃Si(CH₃)(OCH₃)₂を18mg、成分(B)としてTEAを125mgおよび上記で製造した成分(A)を15mg、次いで水を130ml導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5kg/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、230.8gのポリマーが得られた。

【0080】従って、触媒1gに対して生成したポリマー量(以下、触媒収率とする。は、15,400(g-PP/g-触媒)である。濾過液中に溶解していた低立体規則性のアタックポリマーは、0.4重量%であり、副生成物は極めて少量であった(以下、濾過液から得られたポリマー量のことをアタック量と略することがある。)。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品T-I(以下、T-Iと略す)は98.5重量%であった。また、得られたポリマーは、MFR=5.62(dg/min)、ポリマー密度=0.42(g/cc)であった。

【0081】

【実施例-2】実施例-1の成分(A)の製造において、成分(A2)のAl($i-C_4H_9$)₃のかわりにAl(C₂H₅)₂Cl(DEAC)を使用した以外は全く同様に行い、プロピレンの重合も全く同様に行った。その結果、222.5gのポリマーが得られた。従って、触媒収率は14,800g-PP/g-触媒である。濾過液からは、0.5重量%のポリマーが得られ、T-I、I=98.1wt%、MFR=7.15(dg/min)、ポリマー密度=0.40(g/cc)であった。

【0082】

【実施例-3】実施例-1の成分(A)の製造において、成分(A2)のAl($i-C_4H_9$)₃のかわりにAl($i-C_4H_9$)₂Cl(DIBAC)を使用した

以外は全く同様に成分(A)の製造を行い、プロピレンの重合も実施例-1と全く同様に行った。その結果、201.1gのポリマーが得られた。従って、触媒収率は13,400g-PP/g-触媒である。濾過液からは、0.5重量%のポリマーが得られた。また、得られたポリマーは、T-I、I=98.2wt%、MFR=4.44(dg/min)、ポリマー密度=0.41(g/cc)であった。

【0083】

【比較例-1】実施例-1の成分(A)の製造において、成分(A2)のTIBAのかわりにTEAを使用した以外は全く同様に成分(A)の製造を行い、プロピレンの重合も実施例-1と全く同様に行った。その結果を表1に示す。

【0084】

【比較例-2】実施例-1の成分(A)の製造において、成分(A2)を使用しなかった以外は全く同様に行い、プロピレンの重合も全く同様に行った。その結果を表1に示す。

【0085】

【実施例-4】〔成分(A)の製造〕無水MgCl₂7.5mmol、デカン37.5mlおよび2-エチルヘキシルアルコール22.5mmolを、130℃で2時間加熱して均一溶液とした。この溶液中に、無水フタル酸1.3mmolを添加し、130℃でさらに1時間攪拌混合して溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-20℃に保持されたTiCl₄1.8mol中に1時間にわたって全量滴下装入した。得られた混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)を1.8mmolを添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持した。次いで、熱濾過して固体部を採取し、この固体部を275mlのTiCl₄に再懸濁させた後、得られた懸濁液を再び110℃で2時間加熱した。反応終了後、再び熱濾過により固形部を採取し、110℃デカンおよび室温ヘキサンを用いて、洗浄液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで十分洗浄した。

【0086】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、精製したn-ヘプタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分を4g導入し、(A2)成分としてTIBA2.94gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄した。次いで、成分(A3)としてTEA1.69gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.7重量%であった。

【0087】〔予備重合触媒の調製〕内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを100ml、TEAを

0.83g導入したのち、上記で得られた固体成分を2g導入した。プロピレンを20℃で導入を開始し、30分後プロピレンの導入を停止した。その後、固体成分を窒素雰囲気下に取り出した後、n-ヘプタンで充分洗浄して予備重合された成分(A)を得た。なお、プロピレンの予備重合量は固体成分1gあたり1.12gであった。

【0088】〔プロピレンの重合〕攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ml、成分(C)としてジシクロペンチルジメトキシシランを25mg、成分(B)としてTEAを125mg、および上記で製造した予備重合触媒成分を15mg、次いで水を130ml導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5kg/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果は表2に示される通りである。

【0089】

【実施例-5】〔成分(A)の製造〕充分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したヘキサン290mlを導入し、次いでTi(O-n-C₄H₉)₄26.1mmol、DIBP11.8mmolおよびSi(OC₂H₅)₄392mmolを投入し、均一溶液とし、フラスコ内の温度を5℃にした。次に、n-ブチルマグネシウムクロライドのジ-n-ブチルエーテル溶液(有機合成薬品社製、n-ブチルマグネシウムクロライド濃度2.1mmol/ml)199mlを、滴下ロートより5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、6℃でさらに1時間攪拌した後、室温まで昇温し、さらに1時間攪拌を続けた。

【0090】その後、固液分離し、トルエンで3回洗浄を繰り返した後、トルエンを適量加え、スラリー濃度163mg/mlとした。攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた100mlのフラスコを窒素で置換したのち、上記で得られた固体生成物を含むスラリーを55ml投入し、上澄み液を25ml抜き出しブチルエーテル6.45mmolとTiCl₄0.146molの混合物を加え、ついで、フタル酸クロライド1.6ml(11.1mmol:0.20ml/1g固体生成物)を加え、115℃まで昇温し3時間攪拌した。反応終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40mlで2回洗浄を行った。次いで、トルエン10.0ml、DIBP1.68mmol、ブチルエーテル6.45mmol、およびTiCl₄7.3mmolの混合物を加え、115℃で1時間処理を行った。反応終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン40mlで3回洗浄を行ったのち、ヘキサンで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分(A1)を7.36g得た。固体触媒成分中に

は、チタン原子が2.1重量%含まれていた。

【0091】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、精製したn-ヘプタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分を4g導入し、(A2)成分としてTiBA2.94gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄した。次いで、成分(A3)としてTEA1.69gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、1.9重量%であった。

【0092】〔予備重合触媒の調製〕内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを100ml、TEAを0.83g導入したのち、上記で得られた固体成分を2g導入した。プロピレンを20℃で導入を開始し、30分後プロピレンの導入を停止した。その後、固体成分を窒素雰囲気下に取り出した後、n-ヘプタンで充分洗浄して予備重合された成分(A)を得た。なお、プロピレンの予備重合量は固体成分1gあたり0.95gであった。

【0093】〔プロピレンの重合〕プロピレンの重合は実施例-4と全く同様の条件で行った。その結果は表2に示される通りである。

【0094】

【実施例-6】〔成分(A)の製造〕充分に窒素置換したフラスコに、Mg(OC₂H₅)₂20gおよびトルエン160mlを添加し懸濁状態とた。室温で15分間攪拌した後、TiCl₄40mlを導入し、続いて攪拌しながら80℃まで昇温し、ジ-n-ブチルフタレート5.7mlを導入後、さらに系内の温度を110℃まで昇温し、2時間反応させた。反応終了後、上澄み液を除去し、トルエン200mlを用いて90℃で3回洗浄した。その後、トルエン160mlおよびTiCl₄40mlを新たに加え、100℃で2時間攪拌しながら処理し、その後、40℃のn-ヘプタン200mlで7回洗浄して固体触媒成分(A1)を得た。この固体触媒成分中のTi含有量を測定したところ、2.6%であった。

【0095】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、精製したn-ヘプタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分を4g導入し、(A2)成分としてTiBA2.94gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄した。次いで、成分(A3)としてTEA1.69gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.3重量%であった。

【0096】〔予備重合触媒の調製〕内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを100ml、TEAを0.83g導入したのち、上記で得られた固体成分を2

g導入した。プロピレンを20℃で導入を開始し、30分後プロピレンの導入を停止した。その後、固体成分を窒素雰囲気下に取り出した後、n-ヘプタンで充分洗浄して予備重合された成分(A)を得た。なお、プロピレンの予備重合量は固体成分1gあたり1.08gであった。

【0097】 [プロピレンの重合] プロピレンの重合は実施例-4と全く同様の条件で行った。その結果は表2に示される通りである。

【0098】

【表1】

表1

	成分(A2)	成分(A3)	触媒収率 (g-PP/g-cat)	アタック量 (wt%)	T-I.I (wt%)	高密度 (g/cm ³)	MFR (dg/min)
実施例-1	TIBA	TEA	15,400	0.4	98.5	0.42	5.62
実施例-2	DEAC	TEA	14,800	0.5	98.1	0.40	7.16
実施例-3	DIBAC	TEA	13,400	0.5	98.2	0.41	4.44
比較例-1	TEA	TEA	12,000	0.8	97.5	0.38	7.92
比較例-2	—	TEA	12,900	1.1	97.1	0.39	5.64

【0099】

【表2】

表2

	成分(A2)	成分(A3)	触媒収率 (g-PP/g-cat)	アタック量 (wt%)	T-I.I (wt%)	高密度 (g/cm ³)	MFR (dg/min)
実施例-4	TIBA	TEA	12,300	0.5	98.1	0.40	6.51
実施例-5	TIBA	TEA	12,100	0.5	98.2	0.40	3.54
実施例-6	TIBA	TEA	11,900	0.6	98.7	0.41	4.11

【0100】

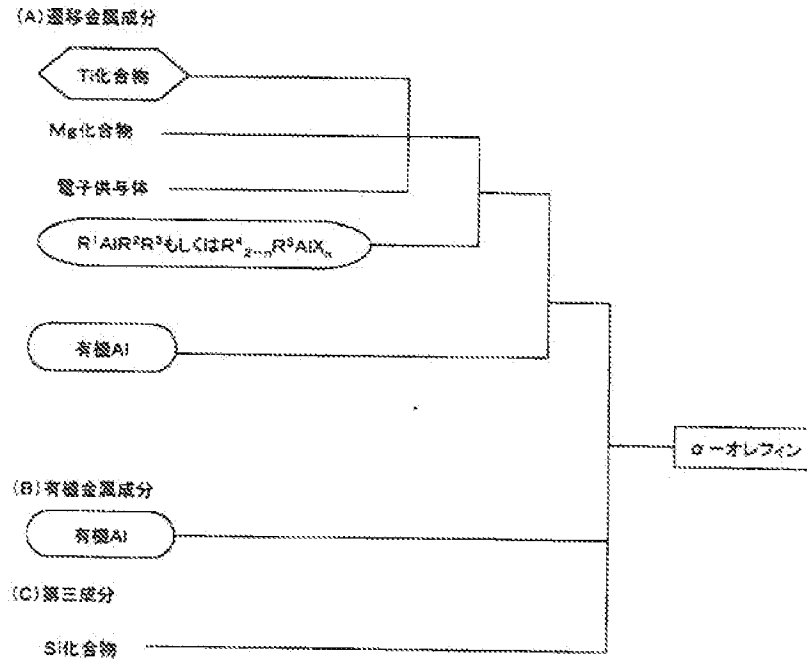
【発明の効果】本発明によると、極めて高い立体規則性を持つ α -オレフィン重合体を高収率で得ることが可能であるため、高剛性化や高耐熱性化の求められている自動車部品、家電部品、包装材料などの用途に用い

られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の理解を助けるためのフローチャート図であり、本発明の α -オレフィン重合用触媒の製造方法の一例を示す。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA20 AA75 AA76 BB06 BB07
 BB09 BC01
 4J028 AAC1A AB01A AC04A AC06A
 AC07A BA02A BA02B BB01A
 BB01B BC04A BC05A BC06A
 BC15A BC15B BC16A BC16B
 BC17B BC19A BC24A BC24B
 BC27A BC34B BC37A BC39B
 CA15A CA22A CA25A CA42A
 CB22A CB25A CB27A CB35A
 CB36A CB42A CB43A CB45A
 CB52A CB53A CB54A CB57A
 CB58A CB62A CB66A CB68A
 CB79A CB84A EB02 EB05
 EB08 EB09 EB10 EC01 EC02
 FA01 FA02 FA04 FA07 GA07
 GA09 GA14 GB01